#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-50413

(P2002-50413A)
(43)公開日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(51) Int.Cl.7	徽別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5F051
H01L 31/04		HO1L 31/04	Z 5H032

## 審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 8 頁)

(71) 出題人 000107387

(22) 出願日	平成12年8月3日(2000.8.3)	(72)発明者	ジャパンゴアテックス株式会社 東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 (72)発明者 阿部 直人		
			東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ パンゴアテックス株式会社内		
		(72)発明者	原 進 東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ パンゴアテックス株式会社内		
		(74)代理人	100067828 弁理士 小谷 悦司 (外2名)		
			最終頁に続く		

## (54) 【発明の名称】 光電極及びこれを用いた太陽電池

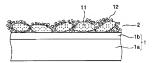
特願2000-236105(P2000-236105)

#### (57)【要約】

(21)出願番号

【課題】 高分子フィルムを基板とし、しかも室内光だけでなく屋外でも実用化に可能なレベルの光電変換効率を有する光電極、及び当該光電極を用いた色素増感型太陽電影を搭乗する。

【解決手段】 透明高分子フィルムの片面に準定局が積 層された適明導電性フィルムと、該導電層に積層された 光半導体局とを含んだ完電能であって、前記光半導体局 には、光半導体粉末及び多孔質光半導体粒子が含まれて いる。前記多孔質光半導体粒子は、光半導体粒子が含まれて いる。前記多孔質光半導体粒子は、光半導体物末を昇面 活性剤及び分散線ともに400℃以上で焼成した後、粉 砕することにより得られるものであることが射ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明高分子フィルムの片面に導電層が精 層された透明導電性フィルムと、

該導電層に積層された光半導体層とを含んだ光電極であ って、

前記光半導体層には、光半導体粉末及び多孔質光半導体 粒子が含まれていることを特徴とする光電極。

【請求項2】 前記多孔質光半導体粒子は、光半導体粉 末を界面活性剤または親水性高分子化合物と、分散媒と られるものである請求項1に記載の光電極。

【請求項3】 前記光半導体粉末と前記多孔質光半導体 粒子との含有質量比率は、光半導体粉末:多孔質光半導 体粒子が1:9~5:5である請求項1又は2に記載の 光電極。

【請求項4】 前記光半導体層の厚みは、3~20 μm である請求項1~3のいずれかに記載の光電極。

【請求項5】 前記導電層は、インジウム・スズ酸化 物、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化ス ズ、及びドーパント含有酸化亜鉛から選ばれる少なくと 20 も1種から形成されている請求項1~4のいずれかに記 載の光電極。

【請求項6】 前記光半導体層には、さらに色素が含有 されている請求項1~5のいずれかに記載の光電極。 【請求項7】 請求項6に記載の光電極と、

該光電極の光半導体層と対向する側に設けられた対極

該光電極と該対極との間に充填される電解液とを含む太 陽雷池。

【発明の詳細な説明】 [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、可様性を有する透 明高分子フィルムを基板とする光電極に関するもので、 特に色素増感型太陽電池に好適な光電極及びこれを用い た太陽電池に関するものである。

[0002]

【従来の技術】湿式太陽電池は、シリコン太陽電池に比 べて安価であるという特徴から古くから研究されている が、光電変換効率が低いために実用化されていなかっ た。

【0003】しかし、1991年ローザンヌT科大学の M. グレッツェル教授らが、光電変換効率が7、1~ 7、9%の湿式太陽電池を発表した(Nature, 3) 53,737(1991))。この湿式太陽電池は、透 明なガラス基板上にフッ素ドープ酸化スズの導電性膜を 精層し、さらにアナターゼ型酸化チタンの多孔質膜を精 層し、この酸化チタン膜の表面にルテニウム錯体を光増 感色素として付着させた色素増感型太陽電池である。透 明導電ガラス上に形成された酸化チタン膜は、厚みが1 Oµm程度で、ラフネスファクター(基板面積に対する 50 400℃以上で焼成した後、粉砕することにより得られ

多孔質内部の実表面積の割合)が700~800と大き w

【0004】このような構成を有する色素増感型太陽電 池(グレッツェル電池)は、実用化に可能な光電変換効 率を有するとして、現在、時計のガラスなどに適用され ている。

【0005】一方、このグレッツェル電池は導電性ガラ スを基板としているため、重くて、可撓性が無い。色素 増感型太陽電池の軽量化及び可撓性を付与するために、 もに400℃以上で焼成した後、粉砕することにより得 10 基板として、高分子フィルムを用いることが提案されて いる。例えば、2nd World Conferen ce and Exhibition on Phot ovoltaic Solar Energy Con version. Vienna 1998 (従来技術 1) には、基板として、インジウム・スズ酸化物(IT O)を精層したポリエチレンテレフタレート(PET) フィルムを用いた色素増感型太陽電池が提案されてい る。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】高分子フィルムを基板 として用いたグレッツェル電池は、高分子フィルムの耐 熱性との関係から、酸化チタン層を形成するために、導 電性フィルム表面に酸化チタンペーストを塗布した後に 行う焼成温度を高くできない。つまり、ガラスを基板と して用いている場合には、450℃程度で焼成を行う が 高分子フィルムを用いた従来技術1では 150℃ で焼成している。このため、形成される酸化チタン層は ガラス基板を用いて作製した酸化チタン層のような多孔 質構造ではない。このため、ラフネスファクターが小さ 30 く、その光電変換効率は、室内光に相当する250ルク ス (O. 2mW/cm<sup>2</sup>) で短終電流 (Joc) 15 μA /cm2. 開放電圧(Vac) 0, 48V. 形状因子(f f) 0.67、光電変換効率(n) 2.3%であり、実 用化は室内用途のごく限られたものになる。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みてなされ たものであり、その目的とするところは、高分子フィル ムを基板とし、しかも室内光だけでなく屋外でも実用化 に可能なレベルの光雷変換効率を有する光電極、及び当 該光電極を用いた色素増感型太陽電池を提供することに 40 ある.

[00008]

【課題を解決するための手段】本発明の光電極は、透明 高分子フィルムの片面に導電層が積層された透明導電件 フィルムと、該導電層に積層された光半導体層とを含ん だ光電極であって、前記光半導体層には、光半導体粉末 及び多孔質光半導体粒子が含まれていることを特徴とす

【0009】前記多孔質光半導体粒子は、光半導体粉末 を界面活性剤又は親水性高分子化合物と、分散媒ともに

1

3 るものであることが好ましい。

【0010】また、前記光半導体粉末と前記多孔質光半 導体粒子との含有質量比率は、光半導体粉末: 多孔質光 半導体粒子が1:9~5:5であることが好ましく、前 記光半導体層の厚みは、3~20 µmであることが好ま Un

【0011】また、前記透明性導電性フィルムは、透明 高分子フィルムの片面に導電層が積層されたものであ り、前記導電層は、インジウム・スズ酸化物、フッ素ド ープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、及びドーパ 10 を果たす層で、光半導体粉末12及び多孔質光半導体粒 ント含有酸化亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種であるこ とが好ましい。

【0012】本発明の光電極において、前記光半導体層 には、さらに色素が含有されていることが、太陽電池用 光電極として好適である。

【0013】本発明の太陽電池は、光半導体層に更に色 素が含有されている光電極と、該光電極の光半導体層と 対向する側に設けられた対極と、該光電極と該対極との 間に充填される電解液とを含む。

#### [0014]

【発明の実施の形態】本発明の光電極は、図1に示すよ うに、透明導電性フィルム1と、該透明導電性フィルム 1の片面に積層された光半導体層2とを含んでいる。 【0015】透明蓬電性フィルム1は、透明高分子プラ スチック1 aの片面に導電層1 bを積層したものであ

【0016】透明高分子フィルム1aとしては、透明で あれば特に限定せず、ボリエステルフィルム、ボリオレ フィンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビ ニリデンフィルム、フッ素系樹脂フィルムなどが挙げら 30 れる、これらのうち、耐候性を特に必要とする場合には 透明フッ素樹脂フィルムが特に好ましい。

【0017】本発明にいう透明とは、550nmで透光 度50%以上の場合をいう。この程度であれば、透過光 量は十分だからである。一方、50%未満では、光の透 温が少なすぎて、光電極用の透明準電性フィルムとして は不十分だからである。

【0018】透明高分子フィルム1aの厚みは、特に限 定しないが、可挠性が損なわれず、透明性が損なわれな い程度、具体的には、10μm~4mm程度であること 40 が好ましい。

【0019】連電層1bは、連電性物質から形成され、 透明な高分子フィルムの透明性を損ねないように形成さ れる。

【0020】このような要件を満足する導電性物質とし ては、インジウム・スズ酸化物、フッ素ドープ酸化ス ズ、アンチモンドープ酸化スズ、及びドーパント含有酸 化亜鉛から選ばれる少なくとも1種である。ここで、ド ーパント含有酸化亜鉛とは、酸化亜鉛に、アルミニウ

れる少なくとも一種をドープしたものをいい、特にアル ミニウム、ガリウムをドーパントとして用いたドーパン ト含有酸化亜鉛が好ましい。

【0021】導電層16の形成方法は、特に限定しない が、透明高分子フィルム1 aの片面に、スパッタ法、真 空蒸着法、イオンプレーティング法などにより導電性物 質を積層する方法が好ましく用いられる。

【0022】光半導体層2は、光により励起したエネル ギーに基づいて発生した電子を、 導電層16へ運ぶ役割 子11を含んでいる。

【0023】光半導体粉末12としては、光により励起 したエネルギーに基づいて電子を発生する化合物、例え ば酸化チタン、酸化ニオブ、酸化亜鉛などの粉末が用い られ、好ましくは酸化チタン粉末が用いられる。酸化チ タンはアナターゼ型が特に好ましいが、ルチル型のもの を用いてもよい。これらの光半導体粉末は、通常、多孔 質化されていない粉末(一次粒径7~50mm程度)と して市販されている(例えば、石原産業株式会社の酸化 20 チタンST-21)。

【0024】多孔質光半導体粒子11としては、具体的 には、光半導体粉末を、界面活性剤又は親水性高分子化 合物と、分散媒とともに分散してなる光半導体ペースト を400℃以上、好ましくは450℃以上で焼成し、界 面活性剤又は親水性高分子化合物を焼失させることによ り多孔質化したものが好ましく用いられる。このような 多孔質半導体粒子11は、光半導体の1次粒子が、焼成 等により結着されるとともに、焼成によって除去された 界面活性剤等の有機物が存在していた部分が空孔となっ ている。

【0025】多孔臂半導体粒子の製造原料に用いる光半 遺体粉体としては、光半遺体層2の構成成分である光半 導体粉末12として使用できるようなもの(市販品)を 用いることができる。また、分散媒としては、水および アルコールなどが用いられる。界面活性剤又は親水性高 分子化合物としては、400℃程度での焼成工程で焼失 するものであれば特に制限はないが、ポリエチレングリ コール、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロビルセ ルロース、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸又は これらの誘導体などが好ましく用いられる。

【0026】焼成は、400℃以上、好ましくは450 °C以上の耐熱性を有する基板(例えばガラス基板)上に 光半導体ペーストを成膜した状態で行うことが好まし い。焼成により基板上形成された多孔質半導体膜を物理 的に基板から剥離し、これを乳鉢等を用いて粉砕するこ とにより、粒径O、1~5 um程度の多孔質半導体粒子 を得ればよい。

【0027】光半導体層2は、以上のような光半導体粉 末12と多孔質光半導体粒子11を、両者の含有質量比 ム、ガリウム、ケイ素、及びフッ素からなる群より選ば 50 率(光半導体粉末:多孔質光半導体粒子)が1:9~

5:5となるように含有することが好ましく、より好ま しくは1:3~1:2である。上述のように多孔質半導 体粒子11の粒径が光半導体粉末12の一次粒子の粒径 より大きいために、このような割合で含有することによ り、多孔質粒子11間の間隙に光半導体粉末12が充填 されるようになり、密でしかも実用化に必要な電気エネ ルギーを発生できる程度の厚みを有する光半導体層2を 形成することができる。

【0028】光半導体層2は、厚み3~20µm程度で ある。3 μu未満では含まれる光半導体の量が少なすぎ て、実用化に必要な十分な電気エネルギーを得ることは できず、20 mu超では、光電極と対極間距離が大きく なりすぎ、エネルギー損失が大きくなる。また $20\mu m$ 超では、光半導体層2を光が透過しにくくなり、さら に、電子が移動する光半導体層の距離が長くなり、結果 として光電変換効率が低下することになるからである。 【0029】以上のような構成を有する光半導体層2 は、光半導体粉末12及び多孔質光半導体粒子11及び 分散媒を混合してなる光半導体ペーストを、 遵電層 1 b の上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0030】光半導体ペーストの調製に際して、光半導 体粉末12と光半導体粒子11との含有割合は、光半導 体粉末:多孔質光半導体粒子が1:9~5:5、好まし くは1:3~1:2となるように混合することが好まし

【0031】分散媒としては、多孔質光半導体粒子の製 造時に用いた分散媒を使用することができる。すなわ ち、水、エタノール等のアルコール類等を用いることが できる。分散媒は光半導体粉末12及び光半導体粒子1 1の総量100質量部に対して、分散媒50~500質 30 量部を用いることが好ましい。

【0032】途布量は、光半導体層2の厚みが上記範囲 となるようにすることが好ましく、具体的には1.0~ 10mg/cm²とすることが好ましい。

【0033】塗布後の乾燥は、使用した分散媒が蒸発で きる温度であればよく、具体的には40~150℃程度 で行う。

【0034】本発明においては、粒径の大きな多孔質光 半導体粒子11と、一次粒径20nm程度の微細な光半 導体粉末とを共存させて成膜する。このようにして作製 40 された光半導体層は、多孔質光半導体粒子11に基づい て多孔質構造が高められている。つまり、粒径の大きな 多孔質光半導体粒子11単独では、電極としては不十分 であったが、一次粒径20mm程度の微細な光半導体粉 末を共存させることにより、優れた性能を有する光電極 を得ることができる。多孔質光半導体粒子11内におい ては光半導体の一次粒子同士が強固に結合しており、光 半導体粉末12の一次粒子は多孔質光半導体粒子11間 の間隙に充填されているので、励起により生じた電子の 移動をスムーズに行える程度に一次粒子同士が接触しあ 50 る。基板9及び導電層10としては、光電極20で用い

6 っているためと考えられる。一方、光半導体粉末12単 独で、高温で焼成することなく形成される光半導体層 は、粒子間の結着が弱いために、抵抗が大きく実用化を 満足できる性能が得られない。

【0035】以上のような構成を有する本発明の光電極 は、水の光分解、二酸化炭素の光分解や光化学反応、有 機光化学反応などの種々の光化学反応用電極としても用 いることができる。また、多孔質構造を有しているの で、光半導体層に太陽光で励起するのに必要な量の光増 10 感色素を多量に付着させることができる。色素を付着さ せた光電棒は、色素増感型太陽電池用の光電棒として有 用である。

【0036】光増感色素としては、太陽光を効率良く吸 収できるものであれば特に限定されないが、酸化チタン などの光半導体への電子伝導を容易に行うためにカルボ キシル基を有する化合物があるものが好ましく用いられ る。そのなかでも、広い可視光波長領域に吸収のあるル テニウム金属錯体が特に好ましく用いられる。例えば、 シスービス (イソチアシアナト) ビス (2, 2'ービビ 20 リジルー4,4'ージカルボキシレート)ルテニウム (II) 、トリス (イソチアシアナト) (2, 2':

6', 2"-ターピリジン-4, 4', 4"-トリカル ボキシレート) ルテニウム(II)、シスービス(イソチ アシアナト) ビス(1,10-フェナントロリルー4. 7-ジカルボキシレート) ルテニウム (II) などが挙げ られる。この他、クマリン誘導体、ローズベンガル、エ オシン、フタロシアニン類などの安価な有機色素を用い ることもできる。

【0037】光増感色素の付着方法としては、上記光増 感色素を溶媒に溶解させた溶液に、光半導体層2を浸漬 する方法が挙げられる。本拳明の光半導体層2は 光半 導体粉末12と多孔質光半導体粉子11との問題。さら には多孔質半導体粒子12の空孔に色素が侵入できるよ うになっている。

【0038】本発明の太陽電池は、上記色素を付着させ た光電極を用いたものである。すなわち、図2に示すよ うに、本発明の色素付着型光電板20と対極30とを、 光雷極20の光半導体層2が対極30と向かい合うよう に設置し、両者の間に、電解液を充填したものである。 【0039】電解液にはヨウ素とヨウ化物からなるヨウ 素溶液が好ましく用いられるが、酸化浸元反応により電 子伝達が可能な媒介物質であればよい。また、溶媒に は、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、3-メ チルー2-オキサゾリジノンなどの有機化合物や水が用 いられる。これらの電解液には疑似固体化のためにゲル 化剤としてボリフッ化ビニリデン。ボリアクリロニトリ ルなどの高分子化合物を添加しても良い。

【0040】対極30は、一般に基板9上に導電層1 さらに白金層11が順に積層されたものが用いられ 7

た透明導電性フィルムを用いることができ、この透明導 電性フィルムの導電層10の上に触媒として白金を蒸着 したものを対極30として使用することができる。 【0041】以上のような構成を有する太陽電池は、太 陽光を吸収して色素が励起し、励起により発生した電子 は、光半導体粒子及び光半導体粉末たる光半導体酸化物 に取り込まれ、隣接する他の光半導体を移動して、導電

層1 bに運ばれる。導電層1 bに運ばれてきた電子は、 外部回路を通って、対極30に送られる。対極30で は、白金の触媒作用により、電解質 (Is\*) が電子を受 10 【0044】 a) 開放電圧Voc (V) け取って、ヨウ化物イオン(I-)となる。ヨウ化物イ

オンは、光電極20側に移動し、酸化された色素を還元 型に戻す。

【0042】本発明の太陽電池は、ガラス基材を用いた 従来の色素増感型太陽電池と比べて、大変軽く、柔軟性 があり、加工しやすいため、電卓、ゲーム機、おもちゃ などの室内用機器の電源やノート型コンピュータ、電子 ペーパー、スマートカードなどの携帯用電気製品、電子 機器に用いる電源として用いることができる。さらに

8 \*製品、カーテン、衣服、かばんなどに貼付して充電する ことができる手軽で便利な太陽電池としても期待でき る。

#### [0043]

【実施例】〔測定評価方法〕**①**電流・電圧特性光化学電 池に山下電装株式会社のソーラーシミュレータYSS-50とケースレー社のデジタルソースメータ2400を 用いて、AM1.5、100mW/cm2の光を照射し た時の電流-電圧特性を測定し、下記値を求めた。

開路が開放しているときの電圧である。

【0045】b) 短絡電流値 Isc (mA) 及び短絡電流 密度Jee(mA/cm2)

短終電流値は、 短終時すかわち電圧が Oのときの電流値 であり、短絡電流密度は求められた短絡電流値を太陽電 沁の投影面積S(cm²)で除した値である。

【0046】c)形状因子ff 下記式により算出される値である。尚、式中の最大電圧 (Vaaz)、最大電流(Iaaz)は、電流電圧曲線の変極 は、テント、ビーチパラソル、日傘などのアウトドア用\*20 点の電流及び電圧である。

# 形状因子=実質の最大起電力/理論上の最大起電力

 $= (I_{\text{max}} \times V_{\text{max}}) / (I_{\text{sc}} \times V_{\text{sc}})$ 

【0047】d)光電変機効率n(%) ※が照射光を電力として変換できる効率で、下記式により 強度W (mW/cm2)の光を照射した際に、太陽電池 ※ 求められる値である。

n(%) = (単位面積あたりの実質最大起電力/W)×100

 $= \{(L_{aar} \times V_{aar})/W\} \times 1.0.0/S$ 

 $= \{(J_{ac} \times V_{ac})/W\} \times f f \times 100$ 

【0048】具体的には、以下の方法で求めた。

【0049】較正されたリファレンスセルをソーラシミ ュレータの下で測定し、その短絡電流が短絡電流の較正 30 化チタン粒子を得た。 値Iooとなるようにソーラシミュレータの光量を調整す る。光量を調整したソーラーシミュレータに太陽電池を セットし、ソースメータで電圧を任意の範囲にスイープ させて、変極点となる最大電流値(Isax)及び最大電 圧(Vgax)を測定し、上式に代入して求めた。 【0050】の大陽電池の投影前積

光半導体層の面積をノギスで測定した。 【0051】 [光霊極の作製] 実施例1:石原産業株式 会社製の酸化チタン粉末ST-21(TiO2含有率9 8質量%、比表面積64cm2/g、一次粒径20n m) 6g. エタノール2cm3. 分散剤としてアセチル アセトンO.2cm<sup>3</sup>を、ジルコニアビーズの入った容 器に入れ、ペイントシェーカーを用いて約30分間分散 させた。その後、エタノール2cm3を加えてペイント シェーカーを用いて分散させるというエタノール添加及 び分散操作を4回縁り返して、酸化チタンペーストを調 製した。界面活性剤(トライトンX-100、ユニオン カーバイド日本株式会社製) 0.2 c m3を水1 c m3 に 溶かした溶液を、先に調製した酸化チタンペーストに添

★分間焼成した。焼成した酸化チタン膜を剥がし、瑪瑙乳 鉢で粉砕して、多孔質光半導体粒子に該当する多孔質酸

【0052】4、2gの多孔質酸化チタン粒子4、2 g. 1,8gの酵化チタン粉末ST-21,エタノール 2 c m3、及びアセチルアセトン0.2 c m3を、ジルコ ニアビーズの入った容器に入れ、ペイントシェーカーを 用いて30分間分散させた。その後、エタノール2cm 3を加えてペイントシェーカーを用いて分散させるとい うエタノール添加及び分散操作を4回繰り返して、途布 目酸化チタン液を振製した。この途布用酸化チタン液に は、界面活性剤は含まれていない。

40 【0053】調製した塗布用酸化チタン液を、王子トー ビ株式会社の透明遵電性ITO-PETフィルムOTE C-110B-125N(表面抵抗率1, 1×10<sup>1</sup>Ω ✓□. 550 nmでの光線透過率73%)の導電層表面 に塗布後、真空乾燥器を用いて150℃で30分間乾燥 して光電極を作製した。

【0054】実施例2:実施例1の光電板を0.3mm o 1 / dm3のシスービス (イソチアシアナト) ビス (2, 2' ービビリジルー4, 4' ージカルボキシレー ト) ルテニウム (II) (以下、N3錯体と呼ぶ) のエタ 加し、軽く攪拌後、ガラス板上に塗り、450°Cで30★50 ノール溶液につけて一晩放置した。その後N3錯体が付 9

着した電極(光電極)をエタノールですすいだ後、風乾 して色素付着光電極を得た。

【0055】一方、王子トービ株式会社の透明導電性 I TO-PETフィルムOTEC-110B-125N (表面抵抗率1.1×101Ω/□、550nmでの光 線透過率73%)の表面に、日立イオンスパッター(真 空度: 6 Pa、放電電流: 15mA、スパッタリング時 間:150sec、ターゲットと試料表面間の距離:2 Omm)を用いて、白金をスパッタリングして対極を作 製した。

【0056】上記で作製した色素付着光電極の酸化チタ ン層と対極の白金蒸着層とが向かい合うように、両者を 重ね合わせ、ヨウ化テトラブチルアンモニウムO、5m o 1 / dm<sup>8</sup>とヨウ素5 0 mm o 1 / dm<sup>8</sup>のアセトニト リル溶液(電解液)を注入して色素増感型太陽電池を組 み立てた。

【0057】この太陽電池の電流電圧特性を測定した。 結果を図3及び表1に示す。

【0058】比較例1:多孔質酸化チタン粒子を添加せ ず、酸化チタン粉末ST-21の添加量を6gに変更し 20 【表1】 た以外は実施例1と同様にして塗布用酸化チタン液を調\*

1.0 \*製し、これを用いて光電極を作製した。この光電極は、 図4に示すように、光半導体層3が光半導体粉末12に 該当する酸化チタン粉末ST-21単独で構成されるも のである.

【0059】この光電極に、実施例2と同様にしてN3 結体を付着させて色素付着光電極を作製し、さらにこれ を用いて太陽電池を組み立てた。この太陽電池の電流電 圧特性の測定結果を、図5及び表1に示す。

【0060】比較例2:酸化チタン粉末を添加せず、多 10 孔質酸化チタンST-21の添加量を6gに変更した以 外は、実施例1と同様にして塗布用酸化チタン液を調製 し、これを用いて光電極を作製した。この光電極は、図 6に示すように、光半導体層4が多孔質光半導体粒子1 1 に該当する名孔質酸化チタン単独で形成されている。 【0061】この光電極に実施例2と同様にしてN3錯 体を付着させて色素付着光電極を作製し、さらにこれを 用いて太陽電池を組み立てた。この太陽電池の電流電圧 特性の測定結果を表1に示す。

[0062]

2月1 と同様にして至中的民間 / ノン 依と調。								
	色素付着	光半導体層	光電極	短絡電流密度	開放電圧	形状因子	光電変換効率	
ı	光電極	構成成分	而積S	J (mA/cm <sup>3</sup> )	V. (V)	f f	η	
			(cm2)				(%)	
	実施例2	多孔質 TiO <sub>2</sub> TiO。粉末	0.19	7. 38	0.58	0.63	2. 7	
	比較例1	TiO、粉末	0.21	1. 31	0.58	0.56	0.43	
	比較例2	多孔質 TiO2	0.25	1.82	0.59	0.52	0.56	

【0063】表1から、光電変換効率は、比較例1、2 よりも実施例2の方が大きかったことがわかる。

【0064】尚、実施例1の光電変換効率は2、7%で あり、従来技術1の光電変換効率は2、3%と報告され ている。しかし、従来技術1では0.2mW/cm2の 光を照射したときの光電変換効率であり、実施例2では 100mW/cm2の光を照射したときの光電変換効率 である。一般に、大きな光を昭射するほど 光雷変換効 率は低下する傾向にあることから、本発明実施例2のよ うに、100mW/cm2の光を照射したときの光電変 換効率が2.7%ということは画期的なことである。

【0065】 [多孔質酸化チタン粒子の効果] 実施例2 及び比較例1で作製した色素付着光電板を水酸化ナトリ ウムで洗浄して、色素を脱着させた。各色素付着光電極 から得られる色素脱着溶液の吸光度を測定した。結果を 図7に示す。

【0066】図7中、実施例2の色素脱着溶液の吸収ス ペクトルを実線で示し、比較例1の吸収スペクトルを破

【0067】図7に示すように、実施例2から得られる 色素脱着溶液の方が比較例1から得られる色素脱着溶液 よりも吸光度が高く、色素量が多いことがわかる。つま※50 る。

※り、実施例2の色素付着光電極の方が多くの色素が付着 30 していたことがわかる。このことは、実施例の光半導体 層の方が比較例の光半導体層よりも、より多孔質構造を 有していたからであると考えられる。そして、実験例の 多孔質構造は、焼成により得られた光半導体粒子(多孔) 質酸化チタン粒子)に基づくと考えられる。

#### [0068]

【発明の効果】本発明の光半導体電極は、可捻性を有す る高分子フィルムを基板としているので軽量であり、し かも予め焼成した多孔質光半導体粒子を用いることによ り、高温で焼成しなくても、実用化が可能な光電変換効 率が達成される。また、本発明の光半導体電極は、高温 で焼成しなくても多孔質構造を有しているので、太陽電 池として必要な量の色素を付着させることができる。

【0069】本発明の太陽電池は、軽量で可撓性を有 し、しかも実用化に可能な光電変換効率を発揮すること が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の構成を示す模式図である。

【図2】本発明の太陽電池の構成を示す模式図である。 【図3】実施例2の電流-電圧特性を示すグラフであ

12

11 【図4】光半導体粉末単独で構成される光電極(比較例

の構成を示す模式図である。

【図5】比較例1の電流-電圧特性を示すグラフであ

【図6】多孔質光半導体粒子単独で構成される光電極 (比較例2)の構成を示す模式図である。

ペクトルである。

【図7】実施例2と比較例1の各色素脱着溶液の吸収ス

【符号の説明】

1 透明導電性フィルム 1a 高分子フィルム

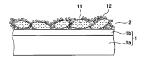
1 b 導電層

2 光半導体層

20 光電極

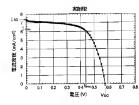
30 対極



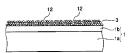




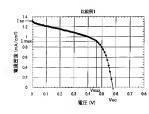
## 【図3】



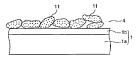


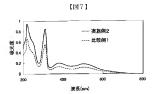


# 【図5】



## [図6]





## フロントページの続き

F ターム(参考) 5F051 AA14 5H032 AA06 AS16 BB02 CC14 CC16 EE04 EE07 EE13 EE16 EE17 EE18 HB06